

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-075038

(43)Date of publication of application : 05.04.1988

(51)Int.Cl.

C08J 3/16

(21)Application number : 61-221223

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.09.1986

(72)Inventor : OISHI HIROSHI
KONDO YASUMASA
TAGUCHI YOSHIO
SHIMADA MOTOO

(54) PRODUCTION OF POWDERY POLYURETHANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a powdery polyurethane having easily controllable molecular weight and molecular weight distribution and suitable for powder coating, etc., by adding an emulsifier and water to an organic solvent solution of a polyurethane resin free from isocyanate group, emulsifying the mixture, removing the solvent and separating the objective product from the system.

CONSTITUTION: A polyurethane resin free from isocyanate group [preferably a nonionic linear compound having a molecular weight of 7,000W200,000 and produced by reacting an active hydrogen-containing compound such as polyether polyol with an organic polyisocyanate such as hexamethylene diisocyanate at a weight ratio (active hydrogen/NCO) of 1:1W1:1.1] is dissolved in an organic solvent (e.g. acetone). 100pts. of the solution is added with preferably 1W15pts. of an emulsifier (e.g. polyoxyethylene alkyl ether) and preferably 100W150pts. of water. The mixture is emulsified, the solvent is removed from the emulsion and the objective powdery polyurethane is separated e.g. by centrifugal separation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-75038

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 J 3/16

識別記号

C F F

庁内整理番号

8115-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 粉末状ポリウレタンの製造法

⑯ 特 願 昭61-221223

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者	大 石	博	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	近 藤	康 正	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	田 口	善 男	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	島 田	元 夫	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑰ 出 願 人	三洋化成工業株式会社		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	

明 細 書

1. 発明の名称

粉末状ポリウレタンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 実質的にイソシアネート基を含まないポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液に乳化剤および水を加えて乳化した後、脱溶剤し、得られる粉末状ポリウレタンを分離することを特徴とする粉末状ポリウレタンの製造法。

2. ポリウレタン樹脂の分子量が5,000~600,000である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. ポリウレタン樹脂が実質的に非イオン性のものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4. ポリウレタン樹脂が実質的に線状のものである特許請求の範囲第1項~第3項のいずれか一項に記載の製造法。

8. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粉末状ポリウレタンの製造法に関する

ものである。

(従来技術)

従来粉末状ポリウレタンの製造法として、分子量400~6000のポリオールとその当量以上の有機ポリイソシアネートから生成されるプレポリマーをパラフィン系溶剤に懸濁させた状態でポリアミンと反応させ粉末状ポリウレタンを得る方法(例えば特公昭47-7906号公報)およびポリオールに過剰の有機ポリイソシアネートを反応させて得られる末端がイソシアネート基である中間重合体をHLBが8~30の範囲の界面活性剤を使用し水中に分散させて水および/またはポリアミンと反応を行ない小粒状ポリウレタンを得る方法(例えば特公昭45-41236号公報)がある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし上記方法ではポリウレタンの分子量および分子量分布の制御が非常に困難である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は分子量および分子量分布の制御が容易な粉末状ポリウレタンの製造法について検討

特開昭63-75038 (2)

を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は実質的にイソシアネート基を含まないポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液（以下、ポリウレタン溶液ともいう）に乳化剤および水を加えて乳化した後、脱溶剤し得られる粉末状ポリウレタンを分離することを特徴とする粉末状ポリウレタンの製造法である。

本発明において用いるポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液において、ポリウレタン樹脂としては、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートとを生成ポリウレタンがイソシアネート基を含まない割合で反応させて得られるものがあげられる。活性水素含有化合物としてはポリオール（高分子ポリオールおよび低分子ポリオール）およびポリアミンがあげられる。

高分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオール（低分子ポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,8または1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキシ

ン酸、フマル酸、マレイン酸、二置化リノレン酸；芳香族ポリカルボン酸たとえばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸）と低分子ポリオールまたはポリエーテルポリオール（前記低分子ポリオール、トリエチレングリコール〜ポリエチレングリコールなど）との末端がヒドロキシル基であるポリエステルポリオール、ラクトンポリエステル（ポリカプロラクトンジオールなど）、ポリカーボネートジオールなど）、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ポリマーポリオール（ポリオール（上記ポリエーテル、ポリエステルなど）中でビニルモノマー（アクリロニトリル、ステレンなど）を重合させたポリオール）など、およびこれらの2種以上の混合物があげられる。

高分子ポリオールのうち好ましいものはポリエーテルポリオール、およびポリエステルポリオールである。

高分子ポリオールのOH当量は通常200〜2500、好ましくは250〜1500である。

レングリコールなどの二官能ポリオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シユクローズなどの三官能以上のポリオールなど）、多価フェノール類（ビスフェノール類たとえばビスフェノールAなど）、およびノまたはアミン類（アルカノールアミンたとえばトリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン；脂肪族ポリアミンたとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン；芳香族ジアミンたとえばトリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなど）のアルキレンオキシド（炭素数2〜4のアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの1種または2種以上（ランダムおよびノまたはブロック）付加物、アルキレンオキシドの開環重合物（テトラヒドロフランの開環重合、加水分解によるポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）など）、ポリエステルポリオール（ポリカルボン酸（脂肪族ポリカルボン酸たとえばアジピン酸、コハク酸、セバチン酸、アゼラ

低分子ポリオールとしてはポリエーテルポリオールの項で説明した低分子ポリオールと同様のものがあげられる。低分子ポリオールで好ましいものはエチレングリコール、および1,4ブタンジオールである。

ポリアミンとしては脂肪族ポリアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど）、脂肪族ポリアミン（4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（水添MBA）、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-8,8'-ジメチルシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンなど）、芳香環を有する脂肪族ジアミン（キシリレンジアミンなど）、芳香族ポリアミン（ジフェニルメタンジアミン、ジクロロジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、ペンジジン、フェニレンジアミンなど）、アルカノールアミン（モノーまたはジエタノールアミン、プロパノールアミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンなど）、ポリアルキレンオキシ

特開昭63-75038(3)

ドポリアミン(前記活性水素含有化合物の炭素数2~4のアルキレンオキシドたとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの1種または2種以上(ランダムおよび/またはブロック)の付加物、アルキレンオキシドの開環重合物(テトラヒドロフランの開環重合、加水分解によるポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)などのポリエーテルポリオール)の末端OH基がアミノ基に置換された構造の化合物たとえばポリオキシエチレンエーテルジアミンおよびポリオキシプロピレンエーテルジアミン)などおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

ポリアミンのうちで好ましいのはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

これら活性水素含有化合物は高分子ポリオール単独または高分子ポリオールと低分子ポリオールおよび/またはポリアミンと併用して使用される。

高分子ポリオールと(低分子ポリオールおよび/またはポリアミン)との重量比は通常1:0~

1:8、好ましくは1:0.05~1:1.5である。

活性水素含有化合物(全体)の平均活性水素(OH, NH₂, NH)当量は通常70~1500、好ましくは100~750である。

活性水素含有化合物の平均官能基数は通常2~8、好ましくは2~2.5である。

有機ポリイソシアネートとしてはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネード、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアネートエチル)4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、HDIの水変性物、IPDIの三量体、トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(PAPI:粗製MDI)、ナフチレンジイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビユーレフト基および/またはイソシアヌレート基含有)たとえばカーボジイミド変性MDIなど、およびこれら2種以上の混合物があげられる。

これらのうちで好ましいのはHDI、IPDI、水添MDI、TDIおよびMDIである。

ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液における有機溶剤としてはケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなど)、エステル系溶剤(ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチ

ル、酢酸エチル、酢酸プロピルなど)、炭化水素系溶剤(ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、エーテル系溶剤(イソプロピルエーテル、ジオキソラン、ジオキサンなど)、アルコール系溶剤(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど)、塩素系溶剤(クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロプロパン、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレンなど)などおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

ポリウレタン樹脂を製造するにあたり、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートの割合は種々変えることが出来るがNCOと活性水素含有基(OH, NH₂, NHなど)との重量比は通常1:1~1:1.5、好ましくは1:1~1:1.1である。

ポリウレタン樹脂を製造するにあたり、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートとは一度に反応させて製造してもよく、段階的に反応させる方法(活性水素含有化合物の一部(たとえば高分子ポリオール)と有機ポリイソシアネートを反

ル、酢酸エチル、酢酸プロピルなど)、炭化水素系溶剤(ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、エーテル系溶剤(イソプロピルエーテル、ジオキソラン、ジオキサンなど)、アルコール系溶剤(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど)、塩素系溶剤(クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロプロパン、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレンなど)などおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

ポリウレタン樹脂を製造するにあたり、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートの割合は種々変えることが出来るがNCOと活性水素含有基(OH, NH₂, NHなど)との重量比は通常1:1~1:1.5、好ましくは1:1~1:1.1である。

ポリウレタン樹脂を製造するにあたり、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートとは一度に反応させて製造してもよく、段階的に反応させる方法(活性水素含有化合物の一部(たとえば高分子ポリオール)と有機ポリイソシアネートを反

特開昭63-75038 (4)

応させて NCO 末端プレポリマーを形成したのち活性水素含有化合物の残部（たとえば低分子ポリオールおよび／またはポリアミン）を反応させて製造する方法、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートの一部を反応させて活性水素基末端（OH、NH₂、NH など）プレポリマーを形成したのち有機ポリイソシアネートの残部を反応させて製造する方法、これらを組合せた方法などにより製造してもよい。

ポリウレタン形成反応は通常、室温～140℃、好ましくは60～120℃で行われる（ただしポリアミンを反応させる場合は通常80℃以下、好ましくは0～70℃の温度で行われる）。

反応は通常、有機溶剤の存在下で行なわれるが有機溶剤は反応途中または反応後に加えてもよい。

このようにして得られたポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液の濃度は通常5～70%、好ましくは10～60%である。粘度は通常50～1,000,000 (cps/25℃)、好ましくは100～800,000 (cps/25℃)である。

乳化の方法において、加える乳化剤の量はポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液100部に対して通常0.5～20部、好ましくは1～15部である。加える水は通常50～1000部、好ましくは100～500部である。

ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液に乳化剤を加え混合した後に水を加えてもよく、ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液に乳化剤と水とをあらかじめ混合した乳化剤水溶液を加え混合した後に残部の水を加えてもよい。

乳化にホモミキサー、ホモジナイザー、ディスペーミルなどの機械的剪断力を加えて乳化する方法、プロペラ型攪拌羽根、撹型攪拌羽根、あるいはコニカルスクリュウ型攪拌羽根で乳化する方法などがあるがいずれの方法でもよい。

脱溶剤は有機溶剤の種類により異なるが通常30～100℃で空気または窒素を吹き込むか、および／または減圧にすることにより行なわれる。得られた粉末状ポリウレタンの分離は遠心分離および篩過などの方法で行なわれるが、いずれの方法で

ポリウレタン樹脂の分子量は通常5,000～800,000、好ましくは7,000～200,000である。

ポリウレタン樹脂は実質的に非イオン性のものである。イオン性のもの場合耐水性が低下する。ポリウレタン樹脂は線状のものが好ましい。

乳化剤としてはノニオン型界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル（ツインタイプ）、多価アルコール脂肪酸エステル（スパンタイプ）、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール（ブルロニツクタイプ）、アルキロールアミドタイプなど）、アニオン型界面活性剤（アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホホク酸エステル塩など）、カチオン型界面活性剤（アルキルトリメチルアンモニウム塩など）、両性界面活性剤（アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなど）など、およびこれらの2種以上の混合物があげられる。

もよい。また分離を容易にするために凝集剤（無機塩（塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムなど））を加えてもよい。

分離された粉末状ポリウレタンは常温～100℃で風乾あるいは必要により減圧乾燥され、粉末状ポリウレタンが製造される。

なお本発明の方法によれば乳化剤の種類、使用量および凝集剤の使用により平均粒子径が1μ程度の細かいものから1,000μ程度の荒いものまで種々得ることが出来る。

粉末状ポリウレタンの分子量はポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液で得られるものと同じで通常、5,000～800,000、好ましくは7,000～200,000である。

分子量分布はポリウレタンの重合条件を変えることにより種々変えることが可能で、通常、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.5～5.0の範囲で選べる。

本発明の粉末状ポリウレタンの製造法には必要に応じて着色剤、触媒、老化防止剤、整泡剤、消泡

特開昭63-75038 (5)

剤、ファイラー、ケーキング防止剤などの添加剤やポリアクリル酸系樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂など加えてもよい。

着色剤としてはカーボンブラックなどの顔料および染料；触媒としてはアミン系触媒〔トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、ジアザビスクロウンデセン（サンアプロ（株）製 DBU）、ジエチルエタノールアミンなど〕、有機錫系触媒〔ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫オキシド、ビス（トリ-n-ブチル）錫オキシドなど〕、その他の金属触媒〔オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、オクチル酸カリウム、テトラブチルチタネートなど〕などがあげられる。

老化防止剤としてはベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、亜リン酸エステル系、ピペリジン

ルアルコール 502 部を投入し、均一溶液にした後、水添 MBA 87.5 部およびジ-n-ブチルアミン 21.5 部をイソプロピルアルコール 168.5 部に溶解した溶液を前記ウレタンプレポリマー溶液中に投入した。投入終了後、50℃で80分反応させ、得られたポリウレタン溶液は濃度40%、粘度9,000cps/25℃、NCO%0であつた。

得られたポリウレタン溶液 100 部にノニルフェノールエチレンオキシド40モル付加物 8 部およびブルロニツクタイプ界面活性剤（ニューボール PE62（三洋化成工業（株）製））1部を加え、均一に混合した後、水 200 部を徐々に加え乳化した。該乳化物 200 部をエバポレーターにて60℃で30分減圧してトルエン、イソプロピルアルコールおよび水の一部を除いた。次に濾紙にて濾過したケーキを40℃の減圧乾燥機中で5時間乾燥して粒径100～800μの粉末状ポリウレタン26部を得た。

この粉末状ポリウレタンの融点は140～150℃で数平均分子量(Mn)2.8万、重量平均分子量(Mw)5.4万、Mw/Mn1.9であつた（ゲルパーミエーシ

系など；整泡剤としてはシリコーン系整泡剤、たとえばシロキサン-オキシアルキレンブロック共重合体；消泡剤としてはシリコーン系消泡剤（たとえばジメチルシロキサン）、ワックス系消泡剤（たとえばノブコ NXZ（サンノブコケミカル（株）製））など；ファイラーおよびケーキング防止剤としてはシリカ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウムなどがあげられる。

これらの添加剤を含有させる時期は粉末状ポリウレタンの製造前、製造途中および製造後いずれの場合でもよい。

〔実施例〕

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

実施例 1

分子量 2000 のポリカプロラクトンポリオール 1000 部および IPDI 222 部を混合し、100℃で8時間反応させて NCO% 8.48 のウレタンプレポリマーを得た。次にトルエン1881部およびイソプロピ

ヨンクロマトグラフ、ポリスチレン換算）。

この粉末状ポリウレタンを200℃に加熱した鉄板上に振りかけて8秒後に余分の粉末状ポリウレタンを除き、更に200℃で80秒間レベリングさせた後、40℃に冷却して鉄板からフィルムを剝離した。得られたフィルムは厚み0.4mmで破断強度350kg/cm²、100%応力25kg/cm²、破断伸度450%であつた。

実施例 2

分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1000部、1,4-ブタンジオール45部および IPDI 444 部を混合し、100℃で8時間反応させて NCO% 8.68 のプレポリマーを得た。

次にトルエン1664部およびイソプロピルアルコール570部を投入し均一溶液にした後、イソホロンジアミン148.4部およびジエタノールアミン26.3部をイソプロピルアルコール262部に溶解した溶液を前記ウレタンプレポリマー溶液中に投入した。投入終了後、50℃で80分反応させて得られたポリウレタン溶液は濃度40%、粘度25,000cps/

特開昭63-75038 (6)

25℃、NCO 80であつた。

以下実施例1と同様の操作を行ない粒径20～100μの粉末状ポリウレタンを得た。この粉末状ポリウレタンの融点は150～160℃でMn 8.9万、Mw 7.8万、Mw/Mn 2.0であつた。

この粉末状ポリウレタンを200℃に加熱した鉄板上に盛りかけ5秒後に余分の粉末状ポリウレタンを除き、更に200℃で60秒間レベリングさせた後、40℃に冷却して鉄板からフィルムを剥離した。得られたフィルムは厚み0.5mmで破断強度460kg/cm²、100%応力70kg/cm²、破断伸び480%であつた。

実施例8

実施例2で得られた濃度40%のポリウレタン樹脂溶液100部にノニルフエノールエチレンオキシド40モル付加物を3部、およびノニルフエノールエチレンオキシド12モル付加物7部を加え均一に混合した後、水200部を徐々に加え乳化した。該乳化物を実施例1と同様の操作をして粒径5～40μの粉末状ポリウレタンを得た。

得られたポリウレタン溶液100部にノニルフエノールエチレンオキシド4モル付加物硫酸エステル塩の40%水溶液を8部およびニューポールPE62の1.8部を加え、均一に混合した後、水200部を徐々に加え乳化した。

以下実施例1と同様の操作をして粒子径50～200μの粉末状ポリウレタンを得た。この粉末状ポリウレタンの融点は170～180℃で、Mn 4.5万、Mw 9.5万、Mw/Mn 2.1であつた。

比較例1

分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール1000部およびトリレンジイソシアネート174部を混合し80℃で5時間反応させてNCO% 3.5のプレポリマーを得た。別にノニルフエノールエチレンオキシド40モル付加物を8部およびノニルフエノールエチレンオキシド12モル付加物7部を水400部に溶かした水溶液を65℃に保ち、ホモミキサーで高速撹拌しておき上記プレポリマー100部を徐々に加え乳化して4時間熟成した。次に濾紙にて濾過したケーキを40℃の減圧乾燥機中

実施例4

実施例2で得られた濃度40%のポリウレタン溶液100部にノニルフエノールエチレンオキシド40モル付加物を6部、およびニューポールPE62の2部を加え、均一に混合した後、水200部を徐々に加え乳化した。以下実施例1と同様の操作を行ない、粒径1～20μの粉末状ポリウレタンを得た。

実施例5

分子量1000のポリエチレンブチレンアジペート1000部およびトリレンジイソシアネート261部を混合し、80℃で10時間反応させてNCO% 3.0のプレポリマーを得た。次にトルエン815部を加え、NCO% 2.4のプレポリマーのトルエン溶液とした。イソホロンジアミン425部、ジ-n-ブチルアミン129部およびメチルエチルケトン1,138部を均一に溶解した溶液の中に前記ウレタンプレポリマーのトルエン溶液1,050部を加え、50℃で5時間反応させた。こうして得られたポリウレタン溶液は濃度40%、粘度85,000cps/25℃、NCO% 0であつた。

で5時間乾燥して粒径100～400μの粉末状ポリウレタンを得た。この粉末状ポリウレタンを200℃に加熱した鉄板上に盛りかけて5秒後に余分の粉末状ポリウレタンを除き、更に200℃で2分間放置しても連続皮膜とならずに粗悪なものであつた。また分子量分布は測定溶媒にゲル状物が多く測定出来なかつた。

〔発明の効果〕

本発明で製造される粉末状ポリウレタンは分子量および分子量分布の制御が容易である。従来の方法ではNCO基含有プレポリマーを分散させた状態でポリアミンなどを反応させるために不均一反応となり分子量分布が非常に広い。そのために溶融粘度適性が悪く加熱溶融しても溶融表面が平滑にならない。しかし本発明の方法により製造される粉末状ポリウレタンは分子量分布の狭いものが得られるので溶融粘度適性が良好であり加熱溶融すると極めて平滑な溶融表面が得られる。粉体塗料には良好な粘度適性を必要とし従来の方法では出来なかつたが、本発明の方法により製造される

特開昭63-75038 (7)

粉末状ポリウレタンは粉体塗料にも使用出来る。

また本発明の方法では親水性コロイドまたは水溶性高分子のような分散安定剤を用いる必要がないため、これらが除去しにくくポリマー凝粒子中に残存して性能を阻害する問題も生じない。

またポリウレタン分子中にイオン基（カルボン酸塩、第4級アンモニウム塩など）を導入して乳化させ粉末状ポリウレタンを得る方法があるが、耐水性が非常に悪く、得られた皮膜を水中に浸漬すると白化したり、強度が低下する。しかし本発明の方法はイオン基を導入しないために耐水性が非常に良好で得られた皮膜を水中に浸漬しても白化せずに強度も低下しない。

また従来の方法では必要とする粘度分布範囲外のものが得られた場合、必要とする粘度分布範囲への再生が不可能であるのに対し、本発明の方法では再度、有機溶剤溶液としてから粉末状ポリウレタンの再生が可能であり収率が極めて高い。

上記効果を有することから本発明により得られる粉末状ポリウレタンは粉体塗料、ホットメルト

型接着剤、成形品（粉体スラッシュ成形、押出成形、圧縮成形、射出成形）などに適している。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

